

FR00/3433

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

24 NOV. 2000

Fait à Paris, le

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1 a) OU b)

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30
<http://www.inpi.fr>

THIS PAGE BLANK (USPTO)

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI


N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 250899

REMISE DES PIÈCES DATE LIEU		Réservé à l'INPI 08-12-99	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI		9915570 8/12/1999.	
Vos références pour ce dossier (facultatif) OA99368/SG			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input checked="" type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date / /
		N°	Date / /
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		N°	Date / /
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
Compositions pour la teinture des fibres kératiniques contenant des dérivés de paraphénylénediamine à groupement azétidinyle			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date / / N° Pays ou organisation Date / / N° Pays ou organisation Date / / N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »	
Nom ou dénomination sociale		L'OREAL	
Prénoms			
Forme juridique		S. A.	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	14 RUE ROYALE	
	Code postal et ville	75008	PARIS
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES	Réervé à l'INPI
DATE	08.12.99
LIEU 99	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	9915570

DB 540 W /260899

Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		QA99368/SG
6 MANDATAIRE		
Nom		GOULARD
Prénom		Sophie
Cabinet ou Société		L'OREAL
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	6 RUE SINCHOLLE
	Code postal et ville	92585 CLICHY CEDEX
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.47.56.84.50
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.47.56.73.88
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		
7 INVENTEUR (S)		
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée
8 RAPPORT DE RECHERCHE		
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260899

Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i>	OA 99368/LM
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	99 15570
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) COMPOSITIONS POUR LA TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT DES DERIVES DE PARAPHENYLENEDIAMINE A GROUPEMENT AZETIDINYLE	

LE(S) DEMANDEUR(S) :

L'OREAL

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).

Nom		TERRANOVA	
Prénoms		Eric	
Adresse	Rue	129 rue Victor Hugo	
	Code postal et ville	92270	BOIS COLOMBES
Société d'appartenance (<i> facultatif </i>)			
Nom		FADLI	
Prénoms		Aziz	
Adresse	Rue	5 allée des Maraîchers	
	Code postal et ville	77500	CHELLES
Société d'appartenance (<i> facultatif </i>)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (<i> facultatif </i>)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		MISZPUTEN LAURENT	

L'invention a pour objet de nouvelles compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques comprenant au moins un dérivé de paraphénylénediamine à groupement azétidinyle à titre de base d'oxydation, le procédé de teinture et le kit de teinture mettant en œuvre cette composition, ainsi que de nouvelles 5 paraphénylénediamines à groupement azétidinyle.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylénediamines, des ortho ou 10 paraaminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner 15 naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les 20 métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

25 La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

30 Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui

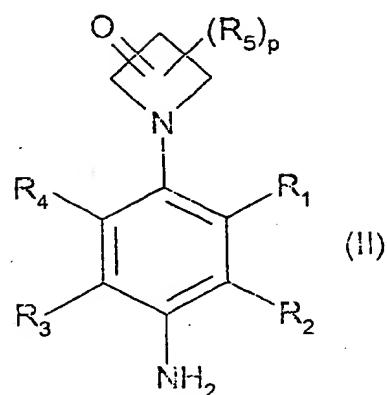
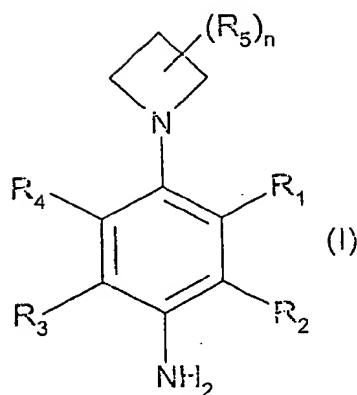
peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

Il a déjà été proposé, notamment dans les demandes de brevet WO 98/01106 et
5 EP-A-0 943 614, ainsi que dans les modèles d'utilité DE 299 01 593 et
DE 299 02 262 d'utiliser certains dérivés de paraphénylenediamines à groupement
azétidinyle à titre de bases d'oxydation, pour la teinture d'oxydation des fibres
kératiniques. Cependant ces composés ne donnent pas toujours satisfaction
notamment en ce qui concerne la puissance des colorations obtenues, leur
10 sélectivité ou bien encore leur résistance aux diverses agressions que peuvent
subir les fibres kératiniques sur lesquelles sont réalisées ces colorations.

Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon totalement
inattendue et surprenante, que certains dérivés de paraphénylenediamine à
15 groupement azétidinyle de formules (I) et/ou (II) définies ci-après, non seulement
conviennent pour une utilisation à titre de base d'oxydation pour la teinture
d'oxydation des fibres kératiniques, mais en outre qu'ils conduisent à des
colorations particulièrement puissantes et peu sélectives. Ils permettent de plus
d'obtenir des compositions tinctoriales conduisant à des colorations résistant bien
20 aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux.

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture d'oxydation
25 des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que
les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié
pour la teinture, au moins une base d'oxydation choisie parmi les dérivés de
paraphénylenediamine à groupement azétidinyle de formule (I) et (II) suivantes, et
leurs sels d'addition avec un acide :



dans lesquelles :

- 5 - R_1 , R_2 , R_3 , R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical hydroxyle ; un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical alkényle en C_2-C_6 ; un radical alcynyle en C_2-C_6 ; un radical alcoxy en C_1-C_6 ; un radical carbamyle ; un radical carboxamide ; un radical N -alkyl(C_1-C_6)carbamyle ; un radical N,N -dialkyl(C_1-C_6)carbamyle ; un radical amino ; un radical alkyl(C_1-C_6)amino ; un radical dialkyl(C_1-C_6)amino ; un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle ; un radical carboxy ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxy ; un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyloxy ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical cyano ; un radical alkyl(C_1-C_6)thio ; un radical formyle ; un radical $CH=NH R_6$; ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons contenant de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, l'azote et le soufre ;
- 10 - R_6 représente un radical alkyle en C_1-C_6 ; un cycle aromatique tel que par exemple un cycle phényle, ou un cycle hétéroaromatique à 5 ou 6 chaînons contenant de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi les atomes d'oxygène, d'azote ou de soufre ;
- 15 - n est un nombre entier compris entre 1 et 3 inclusivement ;
- 20 - p est un nombre entier égal à 1 ou 2 ;

25 étant entendu que :

- dans la formule (I), lorsque $n = 1$ et que R_5 représente un atome d'hydrogène et que un des radicaux R_1 à R_4 représente un radical amino substitué ou non, alors au moins un des autres radicaux R_1 à R_4 est différent d'un atome d'hydrogène ;
- dans la formule (I), lorsque $n = 1$, et que R_5 représente un atome d'hydrogène, et que R_2 et R_3 représentent simultanément un atome d'hydrogène et que un des radicaux R_1 ou R_4 représente également un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical hydroxylalkyle en C_1-C_6 ou un radical alkoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 , alors l'autre radical R_1 ou R_4 ne peut représenter un hétérocycle à 5 chaînons substitué ou non substitué, ni un cycle phényle substitué ou non substitué.

Comme indiqué précédemment, les colorations obtenues avec la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention sont puissantes et peu sélectives, présentant en outre d'excellentes propriétés de résistance vis à vis de l'action des différents agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanentes, transpiration, frottements). Les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention permettent de plus d'atteindre des nuances dans une très large palette de couleurs.

Dans les formules (I) et (II) ci-dessus, les atomes d'halogène sont choisis parmi le brome, le chlore, l'iode et le fluor, et l'expression alkyle en C_1-C_6 signifie une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée comportant de 1 à 6 atomes de carbone et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, amino, acylamino, carbamate, uréido, ou bien encore par un hétérocycle saturé ou insaturé à 5 ou 6 chaînons. Les radicaux hydroxy et/ou amino contenus dans ladite chaîne alkyle pouvant eux-mêmes être substitués ou non par ou plusieurs radicaux alkyle en C_1-C_6 .

Parmi les dérivés de paraphénylenediamines à groupement azétidinyle de formules (I) et (II) ci-dessus, utilisables à titre de base d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer :

- la 4-azétidin-1-yl-phénylamine ;
- l'acide 1-(4-amino-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;

- la 4-azétidin-1-yl-3-méthyl-phénylamine ;
 - le 1-(4-amino-phényl)-azétidin-2-carboxamide ;
 - l'acide 1-(4-amino-2-méthyl-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
 - la 4-azétidin-1-yl-2-méthyl-phénylamine ;
 - 5 - l'acide 1-(4-amino-3-méthyl-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
 - la 2-(2-amino-5-azétidin-1yl-phényl)-éthanol ;
 - l'acide 1-[4-amino-3-(2-hydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
 - le 2-(5-amino-2-azétidin-1yl-phényl)-éthanol ;
 - l'acide 1-[4-amino-2-(2-hydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
 - 10 - le 1-(5-amino-2-azétidin-1yl-phényl)-éthane-1,2-diol ;
 - l'acide 1-[4-amino-2-(1,2-dihydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
 - le 1-(2-amino-5-azétidin-1yl-phényl)-éthane-1,2-diol ;
 - l'acide 1-[4-amino-3-(1,2-dihydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
 - la 4-azétidin-1-yl-3-diméthylaminométhyl-phénylamine ;
 - 15 - l'acide 1-(4-amino-2-diméthylaminométhyl-phényle)-azétidin-2-carboxylique ;
 - la 4-[3-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-phénylamine ;
 - la 4-[2-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-3-méthyl-phénylamine ;
 - la 4-[3-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-2-méthyl-phénylamine ;
 - la 4-azétidin-1-yl-3-fluoro-phénylamine ;
 - 20 - la 4-[3-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-3-fluoro-phénylamine ;
 - l'acide 1-(amino-phényl)-azétidin-4-oxo-2-carboxylique ;
- et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi ces dérivés de paraphénylénediarnines à groupement azétidinyle de formules (I) et (II), on préfère plus particulièrement :

- la 4-azétidin-1-yl-phénylamine ;
- l'acide 1-(4-amino-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
- le 1-(4-amino-phényl)-azétidin-2-carboxamide ;
- la 4-azétidin-1-yl-3-méthyl-phénylamine ;
- 30 - l'acide 1-(4-amino-2-méthyl-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
- la 4-azétidin-1-yl-3-diméthylaminométhyl-phénylamine ;
- le 2-(5-amino-2-azétidin-1yl-phényl)-éthanol ;
- l'acide 1-[4-amino-2-(2-hydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;

- le 1-(5-amino-2-azétidin-1yl-phényl)-éthane-1,2-diol ;
 - l'acide 1-[4-amino-2-(1,2-dihydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
 - le 1-(2-amino-5-azétidin-1yl-phényl)-éthane-1,2-diol ;
 - l'acide 1-[4-amino-3-(1,2-dihydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
- 5 et leurs sels d'addition avec un acide.

Le ou les dérivés de paraphénylénediamines à groupement azétidinylique de formules (I) et/ou (II) conformes à l'invention et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de préférence de 0,005 à 12% en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus ,référentiellement de 0,005 à 10 6 % en poids environ de ce poids.

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'eau moins un solvant organique pour 15 solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcoolols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propyléneglycol, le monométhyléther de propyléneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthyléneglycol, 20 ainsi que les alcoolols aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phenoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

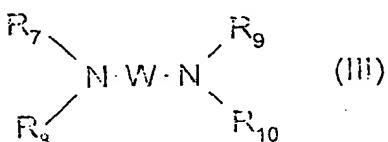
Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la 25 composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être 30 ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

5

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (III) suivante :



10

dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄; R₇, R₈, R₉ et R₁₀, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

15

Selon une forme de réalisation préférée, la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention renferme en outre un ou plusieurs coupleurs de façon à modifier ou à enrichir en reflets les nuances obtenues en mettant en œuvre les composés de formules (I) et/ou (II).

20

Les coupleurs utilisables dans les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques.

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β-hydroxyéthyoxy) benzène, le 2-amino 4-(β-hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le

30

1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' α -naphtol, le 2-méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

5

Lorsqu'ils sont présents, le ou les coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

- 10 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut encore contenir, en plus des composés de formules (I) et/ou (II) telles que définis ci-dessus et des coupleurs définis ci-dessus, au moins une base d'oxydation additionnelle, et qui peut être choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les
- 15 paraphénylénediamines différentes des composés de formules (I) et (II) conformes à l'invention, les bis-phénylalkylénediamines, les péra-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 20 Parmi les paraphénylénediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylénediamine, la paratoluylénediamine, la 2-chloro paraphénylénediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylénediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylénediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylénediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diéthyl paraphénylénediamine, la N,N-dipropyl paraphénylénediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylénediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylénediamine, la 2-fluoro paraphénylénediamine, la 2-isopropyl paraphénylénediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylénediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylénediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylénediamine, la N-(β , γ -dihydroxypropyl) paraphénylénediamine, la N-(4'-aminophényl)

paraphénylénediamine, la N-phényl paraphénylénediamin, la 2-β-hydroxyéthyloxy paraphénylénediamine, la 2-β-acétylaminoéthyloxy paraphénylénediamine, la N-(β-méthoxyéthyl) paraphénylénediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

5

Parmi les paraphénylénediamines citées ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylénediamine, la paratoluylénediamine, la 2-isopropyl paraphénylénediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylénediamine, la 2-β-hydroxyéthyloxy paraphénylénediamine, la 2,6-diméthyl

10 paraphénylénediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylénediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylénediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylénediamine, la 2-chloro paraphénylénediamine, la 2-β-acétylaminoéthyloxy paraphénylénediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 Parmi les bis-phénylalkylénediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylénediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylénediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) téraméthylénediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-20 aminophényl) téraméthylénediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-arnino, 3'-méthylphényl) éthylénediamine, le 1,8-bis-(2,5-diamino phén oxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

25 Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β-hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

30

Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

- 5 Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

- Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2 359 309 ; JP 88-169 571 ; JP 05 163 124 ; EP 0 770 375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 15 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 20 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 25 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a] pyrimidine-3,7-diamine, la 2,5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine et leurs sels d'addition avec un acide et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre 30 tautomérique.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet

WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le
4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) pyrazole, le
3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino
1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino
5 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le
1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl
pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino
1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le
10 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényle) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl
3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le
4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl
1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le
3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino
15 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino
1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'elles sont utilisées, la ou les bases d'oxydation additionnelles représentent
de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition
tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de
20 ce poids.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre
des compositions tinctoriales de l'invention (composés de formule (I), (II),
couleurs et bases d'oxydation additionnelles) sont notamment choisis parmi les
25 chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les
tartrates, les lactates, les phosphates et les acétates.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre renfermer un ou
plusieurs colorants directs pouvant notamment être choisis parmi les colorants
30 nitrés de la série benzénique.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers
adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des

- cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.
- 5
- 10 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.
- 15
- La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.
- 20 L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.
- 25 Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement.
- 30 Selon une forme de mise en œuvre préférée du procédé de teinture de l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu

approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au 5 shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

L'agent oxydant peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les 10 persols tels que les perborates et persulfates, et les enzymes parmi lesquelles on peut citer les peroxydases, les oxydo-réductases à 2 électrons telles que les uricases et les oxygénases à 4 électrons comme les laccases. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

15 Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement 20 utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

25 La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

30 Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie

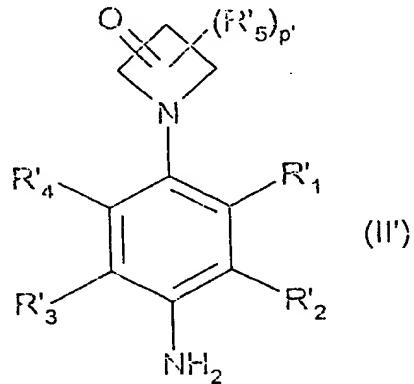
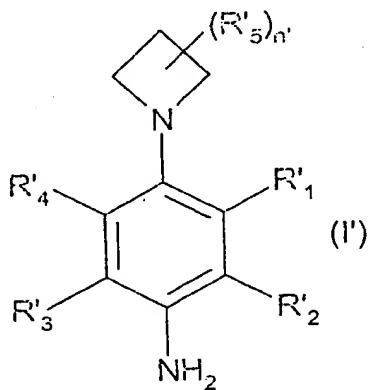
ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 585 913 au nom de la demanderesse.

5

Certains dérivés de paraphénylenediamine à groupement azétidinyle de formules (I) et (II), utilisés à titre de base d'oxydation dans le cadre de la présente invention, sont nouveaux et, à ce titre, constituent un autre objet de l'invention.

10

Ces nouveaux dérivés de paraphénylenediamine à groupement azétidinyle, ainsi que leurs sels d'addition avec un acide, répondent aux formules (I') et (II') suivantes :



15

dans lesquelles :

- R'1, R'2, R'3, R'4 et R'5, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical hydroxyle ; un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical alkényle ex. C₂-C₆ ; un radical alcynyle en C₂-C₆ ; un radical alcoxy en C₁-C₆ ; un radical carbamyle ; un radical carboxamide ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle ; un radical amino ; un radical alkyl(C₁-C₆)amino ; un radical dialkyl(C₁-C₆)amino ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical carboxy ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxy ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyloxy ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical cyano ; un radical alkyl(C₁-C₆)thio ; un radical formyle ; un radical CH=NHR'6 ; où

un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons contenant de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, l'azote et le soufre ;

- R'₆ représente un radical alkyle en C₁-C₆ ; un cycle aromatique tel que par exemple un cycle phényl, ou un cycle hétéroaromatique à 5 ou 6 chaînons contenant de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi les atomes d'oxygène, d'azote ou de soufre ;
- n' est un nombre entier compris entre 1 et 3 inclusivement ;
- 10 - p' est un nombre entier égale à 1 ou 2 ;

étant entendu que :

- dans la formule (I), lorsque n' = 1 et que R'₅ représente un atome d'hydrogène et que un des radicaux R'₁ à R'₄ représente un radical amino substitué ou non, alors au moins un des autres radicaux R'₁ à R'₄ est différent d'un atome d'hydrogène ;
- dans la formule (I), lorsque n' = 1, et que R'₅ représente un atome d'hydrogène, et que R'₂ et R'₃ représentent simultanément un atome d'hydrogène et que un des radicaux R'₁ ou R'₄ représente également un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical hydroxyalkyle en C₁-C₆ ou un radical alkoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆, alors l'autre radical R'₁ ou R'₄ ne peut représenter un hétérocycle à 5 chaînons substitué ou non substitué, ni un cycle phényle substitué ou non substitué ;

à l'exclusion :

- 25 - de la 4-azétidin-1-yl-3-fluoro-phénylamine ;
- de la 3-fluoro-4-[3-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-phénylamine ;
- du di-éthylester de l'acide 1-(4-amino-phényl)-2-oxo-azétidin-3,3-dicarboxylique ;
- du di-éthylester de l'acide 1-(4-amino-phényl)-2[1,3]-dioxolan-2-yl-4-oxo-azétidin-3,3-dicarboxylique ;
- 30 - de l'acide 1-(4-amino-phényl)-4 oxo-azétidin-2-carboxylique ;
- de l'acide 1-(4-amino-phényl)-4-oxo-azétidin-2-yl-méthylester méthane sulfonique ;

- de l'acide 1-(4-amino-phényl)-4-oxo-azétidin-2-yl-méthylester toluène-4-sulfonique ;
- du 1-(4-amino-phényl)-4-méthyl-4-phényl-azétidin-2-one ; et de leurs sels d'addition avec un acide.

5

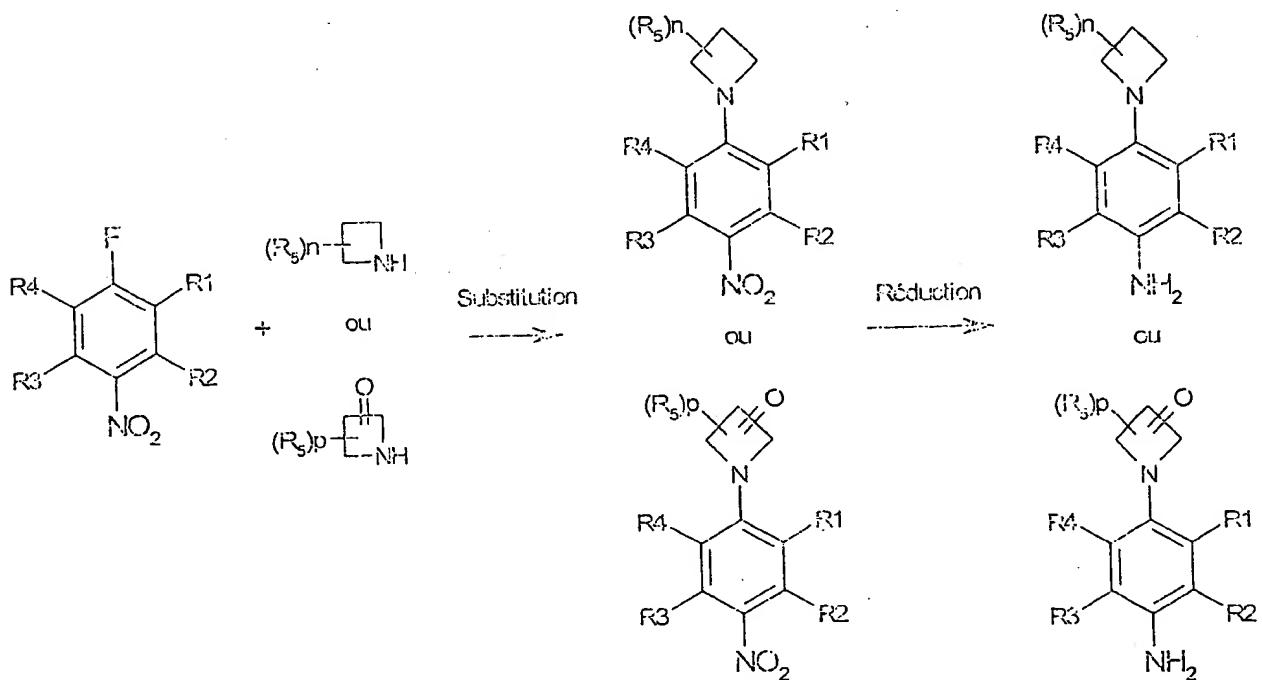
Les composés spécifiquement exclus de l'objet des formules (I') et (II') ci-dessus sont connus dans le domaine pharmaceutique, notamment comme agents antimicrobiens, (voir en particulier la demande de brevet WO 99/12914 et Nicolaus et al, Helvetica Chimi. Acta, Vol48, Fascicule n°8, (1965), N°200-201, pages 1867-10 1885).

Parmi les composés de formules (I') et (II') ci-dessus on peut notamment citer :

- la 4-azétidin-1-yl-phénylamine ;
 - l'acide 1-(4-amino-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
 - le 1-(4-amino-phényl)-azétidin-2-carboxamide ;
 - la 4-azétidin-1-yl-3-méthyl-phénylamine ;
 - l'acide 1-(4-amino-2-méthyl-phényle)-azétidin-2-carboxylique ;
 - la 4-azétidin-1-yl-2-méthyl-phénylamine ;
 - l'acide 1-(4-amino-3-méthyl-phényle)-azétidin-2-carboxylique ;
 - la 2-(2-amino-5-azétidin-1yl-phényle)-éthanol ;
 - l'acide 1-[4-amino-3-(2-hydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
 - le 2-(5-amino-2-azétidin-1yl-phényle)-éthanol ;
 - l'acide 1-[4-amino-2-(2-hydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
 - le 1-(5-amino-2-azétidin-1yl-phényle)-éthane-1,2-diol ;
 - l'acide 1-[4-amino-2-(1,2-dihydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
 - la 1-(2-amino-5-azétidin-1yl-phényle)-éthane-1,2-diol ;
 - l'acide 1-[4-amino-3-(1,2-dihydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
 - la 4-azétidin-1-yl-3-diméthylaminométhyl-phénylamine ;
 - l'acide 1-(4-amino-2-diméthylaminométhyl-phényle)-azétidin-2-carboxylique ;
 - la 4-[3-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-phénylamine ;
 - la 4-[2-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-3-méthyl-phénylamine ;
 - la 4-[3-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-2-méthyl-phénylamine ;
- et leurs sels d'addition avec un acide.

Les sels d'addition avec un acide des composés de formules (I') et (II') peuvent être choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les phosphates et les acétates.

- 5 Les composés de formules (I') et (II') conformes à l'invention peuvent être préparés selon le schéma de synthèse suivant :



- 10 Pour l'étape de substitution, on peut utiliser des méthodes bien connues dans la littérature consistant par exemple à effectuer une réaction de substitution d'une amine de type azétidinyle sur un dérivé benzénique de type p-halogéno nitrobenzène comme par exemple un p-fluoro nitrobenzène. On utilise des méthodes classiques de substitution telles que décrites dans la littérature. On peut s'inspirer par exemple des méthodes décrites dans les références suivantes :
- 15

- Tetrahedron, 51(22), 6167, 1995
- Synthesis, 12, 1147, 1990
- 20 - J. Med. Chem., 33(7), 2045, 1990
- J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 6, 1331, 1988

- J. Chern. Soc. Perkin Trans. 1, 3, 549, 1988
- Liebigs Ann. Chem, 4, 343, 1988
- Chem. Pharm. Bull., 33(5), 1826, 1985

5 Les dérivés nitrés ainsi obtenus peuvent être réduits selon des méthodes connues, voir en particulier R. Hemmer, W. Lürken, dans Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", vol. E16d, p 815ff. On préférera utiliser des métaux comme le palladium (Pd), le platine (Pt) ou le nickel (Ni) en présence de donneur d'hydrogène comme le formiate d'ammonium, l'acide formique ou encore 10 le cyclohexèn. à la place de l'hydrogène (S.Ram, R.E. Ehrenkaufer, Synthesis, 91, 1988). On pourra également utiliser des métaux comme le zinc (Zn), l'étain (Sn) ou le fer (Fe), en milieu acide tel que l'acide chlorhydrique aqueux ou l'acide acétique aqueux, éventuellement avec addition d'un solvant organique comme le méthanol, l'éthanol ou le tétrahydrofurane.

15 Un autre objet de l'invention est l'utilisation des dérivés de paraphénylenediamine à groupement azétidinyle de formules (I), (II), (I') et (II'), ci-dessus à titre de base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

20 L'exemple qui suit est destiné à illustrer l'invention.

EXEMPLE

Exemple de préparation n°1 : Synthèse de la 4-azétidin-1-yl-phénylamine

5 a) Première étape : préparation de la 1-(4-nitro-phényl)-azétidine

Dans un ballon tricol surmonté d'un réfrigérant, d'une ampoule d'introduction et d'un thermomètre, on a introduit 20 ml d'éthanol, 20 mmole de 1-fluoro-4-nitrobenzène et on a coulé 22 mmole d'azétidine en 10 minutes. On a maintenu
10 l'agitation pendant 1 heure.

On a filtré le produit qui a cristallisé, on l'a essoré, lavé à l'alcool et séché sous vide.

On a récupéré le produit attendu sous la forme d'aiguilles d'un composé jaune brillant avec un rendement de 73%.

15 b) Deuxième étape : réduction de la 1-(4-nitro-phényl)-azétidine

2.5 g de 1-(4-nitro-phényl)-azétidine obtenu ci-dessus à l'étape précédente ont été réduits dans des conditions de transfert d'hydrogène dans 30 ml d'éthanol et 30 ml de cyclohexène en présence de 1g de palladium sur charbon contenant 5%
20 d'eau.

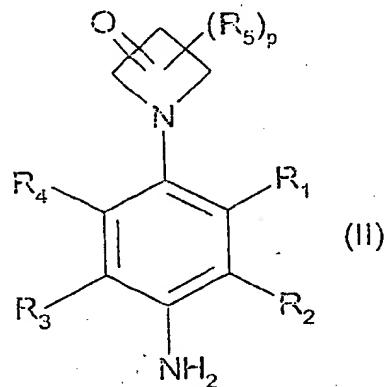
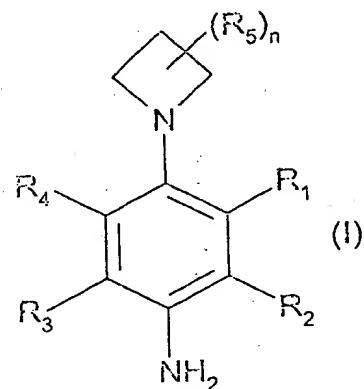
Le milieu réactionnel a été porté au reflux pendant une heure, le catalyseur a été éliminé par filtration et deux équivalents d'acide chlorhydrique ont été ajoutés à zéro degré. Le composé réduit a cristallisé par dilution à l'éther diisopropylique.

Après séchage, on a récupéré le produit attendu sous la forme d'un composé blanc, avec un rendement de 93%.

25 L'analyse RMN 1H (CD3OD) δ ppm était la suivante : 2,59 (2H, multiplet) ; 4,13 (4H, triplet) ; 7,48 (4H,multiplet)

REVENDICATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation choisie parmi les dérivés de paraphénylenediamine à groupement azétidinyle de formule (I) et (II) suivantes, et leurs sels d'addition avec un acide :
- 5



10

dans lesquelles :

- R_1 , R_2 , R_3 , R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical hydroxyle ; un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical alkényle en C_2-C_6 ; un radical alcynyle en C_2-C_6 ; un radical alcoxy en C_1-C_6 ; un radical carbamyle ; un radical carboxamide ; un radical N -alkyl(C_1-C_6)carbamyle ; un radical N,N -dialkyl(C_1-C_6)carbamyle ; un radical amino ; un radical alkyl(C_1-C_6)amino ; un radical dialkyl(C_1-C_6)amino ; un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle ; un radical carboxy ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxy ; un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyloxy ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical cyano ; un radical alkyl(C_1-C_6)thio ; un radical formyle ; un radical $CH=NHR_6$; ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons contenant de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, l'azote et le soufre ;
- 15
- R_6 représente un radical alkyle en C_1-C_6 ; un cycle aromatique tel que par exemple un cycle phényle, ou un cycle hétéroaromatique à 5 ou 6 chaînons
- 20
- R_6 représente un radical alkyle en C_1-C_6 ; un cycle aromatique tel que par exemple un cycle phényle, ou un cycle hétéroaromatique à 5 ou 6 chaînons
- 25

contenant de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi les atomes d'oxygène, d'azote ou de soufre ;

- n est un nombre entier compris entre 1 et 3 inclusivement ;
- 5 - p est un nombre entier égale à 1 ou 2 ;

étant entendu que :

- dans la formule (I), lorsque n = 1 et que R₅ représente un atome d'hydrogène et
10 que un des radicaux R₁ à R₄ représente un radical amino substitué ou non, alors au moins un des autres radicaux R₁ à R₄ est différent d'un atome d'hydrogène ;
- dans la formule (I), lorsque n = 1, et que R₅ représente un atome d'hydrogène, et que R₂ et R₃ représentent simultanément un atome d'hydrogène et que un des radicaux R₁ ou R₄ représente également un atome d'hydrogène, un atome
15 d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical hydroxyalkyle en C₁-C₆ ou un radical alkoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆, alors l'autre radical R₁ ou R₄ ne peut représenter un hétérocycle à 5 chaînons substitué ou non substitué, ni un cycle phényle substitué ou non substitué.

20 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que dans les formules (I) et (II), les atomes d'halogène sont choisis parmi : brome, le chlore, l'iode et le fluor.

25 3. Compositions selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que le ou les dérivés de paraphénylenediamines à groupement azétidinyle de formules (I) ou (II) sont choisis parmi :

- la 4-azétidin-1-yl-phénylamine ;
- l'acide 1-(4-amino-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
- la 4-azétidin-1-yl-3-méthyl-phénylamine ;
- 30 - le 1-(4-amino-phényl)-azétidin-2-carboxamide ;
- l'acide 1-(4-amino-2-méthyl-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
- la 4-azétidin-1-yl-2-méthyl-phénylamine ;
- l'acide 1-(4-amino-3-méthyl-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;

- la 2-(2-amino-5-azétidin-1yl-phényl)-éthanol ;
 - l'acide 1-[4-amino-3-(2-hydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
 - le 2-(5-amino-2-azétidin-1yl-phényl)-éthanol ;
 - l'acide 1-[4-amino-2-(2-hydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
- 5 - le 1-(5-amino-2-azétidin-1yl-phényl)-éthane-1,2-diol ;
- l'acide 1-[4-amino-2-(1,2-dihydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
 - le 1-(2-amino-5-azétidin-1yl-phényl)-éthane-1,2-diol ;
 - l'acide 1-[4-amino-3-(1,2-dihydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
 - la 4-azétidin-1-yl-3-diméthylaminométhyl-phénylamine ;
- 10 - l'acide 1-(4-amino-2-diméthylaminométhyl-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
- la 4-[3-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-phénylamine ;
 - la 4-[2-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-3-méthyl-phénylamine ;
 - la 4-[3-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-2-méthyl-phénylamine ;
 - la 4-azétidin-1-yl-3-fluoro-phénylamine ;
- 15 - la 4-[3-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-3-fluoro-phénylamine ;
- l'acide 1-(amino-phényl)-azétidin-4-oxo-2-carboxylique ;
- et leurs sels d'addition avec un acide.

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le ou les
- 20 dérivés de paraphénylenediamines à groupement azétidinylique de formules (I) ou (II) sont choisis parmi :
- la 4-azétidin-1-yl-phénylamine ;
 - l'acide 1-(4-amino-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
 - le 1-(4-amino-phényl)-azétidin-2-carboxamide ;
- 25 - la 4-azétidin-1-yl-3-méthyl-phénylamine ;
- l'acide 1-(4-amino-2-méthyl-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
 - la 4-azétidin-1-yl-3-diméthylaminométhyl-phénylamine ;
 - le 2-(5-amino-2-azétidin-1yl-phényl)-éthanol ;
 - l'acide 1-[4-amino-2-(2-hydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
- 30 - le 1-(5-amino-2-azétidin-1yl-phényl)-éthane-1,2-diol ;
- l'acide 1-[4-amino-2-(1,2-dihydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
 - le 1-(2-amino-5-azétidin-1yl-phényl)-éthane-1,2-diol ;
 - l'acide 1-[4-amino-3-(1,2-dihydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;

et leurs sels d'addition avec un acide.

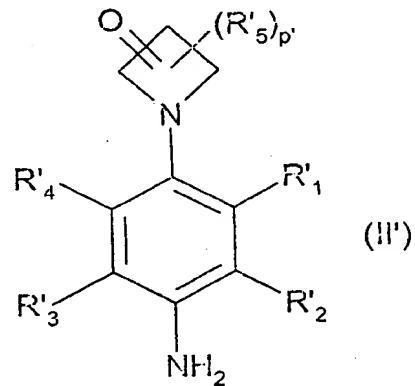
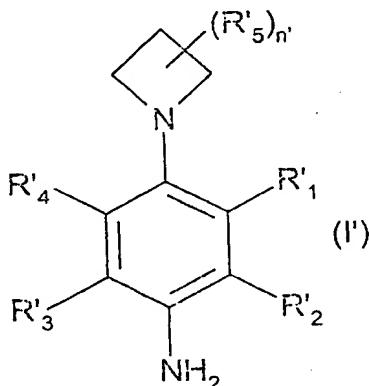
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les dérivés de paraphénylenediamines à groupement azétidinyle de formules (I) et/ou (II) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de 0,0005 à 12% en poids du poids total de la composition tinctoriale.
10. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que le ou les dérivés de paraphénylenediamines à groupement azétidinyle de formules (I) et/ou (II) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de 0,005 à 6% en poids du poids total de la composition tinctoriale.
15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme un ou plusieurs coupleurs choisis parmi les métaphénylenediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques.
20. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthyoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' α -naphtol, le 2-méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.
25. 30. 9. Composition selon la revendication 7 ou 8, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10% en poids du poids total de la composition tinctoriale.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 5 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une base d'oxydation additionnelle choisie parmi les paraphénylenediamines différentes des composés de formules (I) et (II) tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 4, les bis-phénylaalkylenediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 10 12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation additionnelles représentent de 0,0005 à 12% en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 15 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les phosphates et les acétates.
- 20 14. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisé par le fait qu'on applique sur lesdites fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 13, et que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement.
- 25 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que l'agent oxydant présent dans la composition oxydante est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, les peracides, et les enzymes.

16. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 13 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

5

17. Dérivés de paraphénylenediamine à groupement azétidinyle de formules (I') et (II') suivantes, et leurs sels d'addition avec un acide :



10

dans lesquelles :

- R'1, R'2, R'3, R'4 et R'5, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical hydroxyle ; un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical alkényle en C₂-C₆ ; un radical alcynyle en C₂-C₆ ; un radical alcoxy en C₁-C₆ ; un radical carbamyle ; un radical carboxamide ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle ; un radical amino ; un radical alkyl(C₁-C₆)amino ; un radical dialkyl(C₁-C₆)amino ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical carboxy ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxy ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyloxy ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical cyano ; un radical alkyl(C₁-C₆)thio ; un radical formyle ; un radical CH=NHR'6 ; ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons contenant de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, l'azote et le soufre ;

15

- R'6 représente un radical alkyle en C₁-C₆ ; un cycle aromatique tel que par exemple un cycle phényle, ou un cycle hétéroaromatique à 5 ou 6 chaînons

20

25

contenant de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi les atomes d'oxygène, d'azote ou de soufre ;

- n' est un nombre entier compris entre 1 et 3 inclusivement ;
- 5 - p' est un nombre entier égale à 1 ou 2 ;

étant entendu que :

- dans la formule (I), lorsque $n' = 1$ et que R'_5 représente un atome d'hydrogène et que un des radicaux R'_1 à R'_4 représente un radical amino substitué ou non, alors au moins un des autres radicaux R'_1 à R'_4 est différent d'un atome d'hydrogène ;
- 10 - dans la formule (I), lorsque $n' = 1$, et que R'_5 représente un atome d'hydrogène, et que R'_2 et R'_3 représentent simultanément un atome d'hydrogène et que un des radicaux R'_1 ou R'_4 représente également un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical hydroxyalkyle en C₁-C₆ ou un radical alkoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆, alors l'autre radical R'_1 ou R'_4 ne peut représenter un hétérocycle à 5 chaînons substitué ou non substitué, ni un cycle phényle substitué ou non substitué ;
- 15

à l'exclusion :

- 20 - de la 4-azétidin-1-yl-3-fluoro-phénylamine ;
- de la 3-fluoro-4-[3-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-phénylamine ;
- du di-éthylester de l'acide 1-(4-amino-phénol)-2-oxo-azétidin-3,3-dicarboxylique ;
- du di-éthylester de l'acide 1-(4-amino-phénol)-2[1,3]-dioxolan-2-yl-4-oxo-azétidin-3,3-dicarboxylique ;
- 25 - de l'acide 1-(4-amino-phénol)-4 oxo-azétidin-2-carboxylique ;
- de l'acide 1-(4-amino-phénol)-4-oxo-azétidin-2-yl-méthylester méthane sulfonique ;
- de l'acide 1-(4-amino-phénol)-4-oxo-azétidin-2-yl-méthylester toluène-4-sulfonique ;
- 30 - du 1-(4-amino-phénol)-4-méthyl-4-phénol-azétidin-2-one ; et de leurs sels d'addition avec un acide.

18. Dérivés de paraphénylènediamine à groupement azétidinyle selon la revendication 17, caractérisés par le fait qu'ils sont choisis parmi :

la 4-azétidin-1-yl-phénylamine ;

- l'acide 1-(4-amino-phénaryl)-azétidin-2-carboxylique ;

5 - le 1-(4-amino-phénaryl)-azétidin-2-carboxamide ;

- la 4-azétidin-1-yl-3-méthyl-phénylamine ;

- l'acide 1-(4-amino-2-méthyl-phénaryl)-azétidin-2-carboxylique ;

- la 4-azétidin-1-yl-2-méthyl-phénylamine ;

- l'acide 1-(4-amino-3-méthyl-phénaryl)-azétidin-2-carboxylique ;

10 - la 2-(2-amino-5-azétidin-1-yl-phénaryl)-éthanol ;

- l'acide 1-[4-amino-3-(2-hydroxyéthyl)-phénaryl]azétidin-2-carboxylique ;

- le 2-(5-amino-2-azétidin-1-yl-phénaryl)-éthanol ;

- l'acide 1-[4-amino-2-(2-hydroxyéthyl)-phénaryl]azétidin-2-carboxylique ;

- le 1-(5-amino-2-azétidin-1-yl-phénaryl)-éthane-1,2-diol ;

15 - l'acide 1-[4-amino-2-(1,2-dihydroxyéthyl)-phénaryl]azétidin-2-carboxylique ;

- le 1-(2-amino-5-azétidin-1-yl-phénaryl)-éthane-1,2-diol ;

- l'acide 1-[4-amino-3-(1,2-dihydroxyéthyl)-phénaryl]azétidin-2-carboxylique ;

- la 4-azétidin-1-yl-3-diméthylaminométhyl-phénylamine ;

- l'acide 1-(4-amino-2-diméthylaminométhyl-phénaryl)-azétidin-2-carboxylique ;

20 - la 4-[3-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-phénylamine ;

- la 4-[2-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-3-méthyl-phénylamine ;

- la 4-[3-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-2-méthyl-phénylamine ;

et leurs sels d'addition avec un acide.

25 19. Dérivés de paraphénylènediamine à groupement azétidinyle selon la revendication 17 ou 18, caractérisés par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les phosphates et les acétates.

30 20. Utilisation des dérivés de paraphénylènediamine à groupement azétidinyle de formules (I), (II), (I') et (II') tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 6 et 17 à 19, à titre de base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques.